

**PCT**ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C04B 26/32, 41/49, C08K 3/00, C09D 183/04, C04B 26/00, 41/46</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/39049</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 6. Juli 2000 (06.07.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE99/04036		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. Dezember 1999 (15.12.99)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 60 161.1 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE 199 21 876.5 12. Mai 1999 (12.05.99) DE			
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> ISPO GMBH [DE/DE]; Gutenbergstrasse 6, D-65830 Kriftel (DE).		<b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.	
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BORN, Andrea [DE/DE]; Lindenstücker 7, D-65627 Elbtal 2 (DE). WINK, Reinhardt [DE/DE]; Wickerer Strasse 11, D-65239 Hochheim (DE). ERMUTH, Josef [DE/DE]; Klagenfurter Ring 79, D-65187 Wiesbaden (DE).			
<b>(74) Anwalt:</b> WEBER, SEIFFERT, LIEKE; Gustav-Freytag-Str. 25, Postfach 61 45, D-65051 Wiesbaden (DE).			
<b>(54) Title:</b> FORMING OR COATING MATERIAL AND UTILISATION THEREOF			
<b>(54) Bezeichnung:</b> FORM- ODER BESCHICHTUNGSMATERIAL UND DESSEN VERWENDUNG			
<b>(57) Abstract</b> <p>A forming or coating material consisting of a dispersion of a binding agent, including at least one hydrophobe resin, resin fabricated material and/or wax, filler and optionally usual additives is characterised in that the contained filler has an at least bimodal particle size distribution, whereby one particle size region (A) has a mean particles diameter of at least 5 <math>\mu\text{m}</math> and the other particle size region (B) has a particle diameter of not greater than 3 <math>\mu\text{m}</math> and the weight ratio of the particles of the first particle size region (A) to the particles of the last particle size region (B) amounts to 0.01 : 1 to 12 : 1. The hydrophile characteristics of the components of the dispersion are chosen in such a way that the initial static contact angle is greater than 130° after three minutes of equilibration. The forming or coating material is preferably used for façades and other building components.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Ein Form- oder Beschichtungsmaterial, bestehend aus einer Dispersion von Bindemittel, einschließlich wenigstens eines hydrophoben Harzes, Harzvorproduktes und/oder Wachses, Füllstoff und gegebenenfalls üblichen Additiven ist dadurch gekennzeichnet, daß der enthaltene Füllstoff eine wenigstens bimodale Teilchengrößenverteilung hat, wobei der eine Teilchengrößenbereich (A) einen mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 5 <math>\mu\text{m}</math> besitzt und der andere Teilchengrößenbereich (B) einen mittleren Teilchendurchmesser von höchstens 3 <math>\mu\text{m}</math> besitzt und das Gewichtsverhältnis der Teilchen des letzteren Teilchengrößenbereiches (B) bei 0,01 : 1 bis 12 : 1 liegt, und die Bestandteile der Dispersion bezüglich ihrer hydrophilen Eigenschaften so ausgewählt sind, daß der statische Anfangskontaktwinkel nach 3 min. Äquilibrieren größer als 130° ist. Bevorzugt wird es für Fassaden und andere Bauwerksteile verwendet.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Form- oder Beschichtungsmaterial und dessen Verwendung

-----

Die Erfindung betrifft Form- oder Beschichtungsmassen, insbesondere für mineralische Untergründe, wie für Bauwerksfassaden, und besteht aus einer vorzugsweise wäßrigen Dispersion von Bindemittel einschließlich wenigstens eines hydrophoben Harzes, Harzvorproduktes und/oder Wachses, gegebenenfalls hydrophobiertem Füllstoff und gegebenenfalls üblichen, gegebenenfalls hydrophobierten Additiven.

Beschichtungsstoffe mit diesen Bestandteilen sind beispielsweise als Siliconharzfarben bekannt, die auch für das Beschichten von Bauwerksfassaden verwendet werden. Solche bekannten Beschichtungsstoffe haben aber den Nachteil, daß ihre volle Hydrophobie sich erst nach zwei- bis dreijähriger Bewitterung entwickelt, wenn im Trockenfilm enthaltene wasserlösliche Bestandteile vom Regen ausgewaschen worden sind. Dies führt dazu, daß in der Anfangsphase eine erhöhte Verschmutzung auftreten kann, insbesondere nach langen Trockenperioden, nach denen sich große Mengen von Schmutzpartikeln und Schadstoffen in der Atmosphäre befinden und von Niederschlagswasser aufgenommen werden. Die Schmutzpartikel lagern sich auf benetzbaren Oberflächen ab und führen einerseits zu einer Beeinträchtigung des Aussehens der Fassaden und anderen verschmutzten Flächen und andererseits zu einem korrodierenden Angriff auf den Oberflächen, auf denen sie abgelagert sind.

Das Reinigen von Fassaden und anderen Bauwerksflächen, wie Lichtkuppeln, Sonnenkollektoren, Dächern und Fassadenverzierungen, ist oft schwierig und kostspielig, da für eine solche Reinigung die Bauwerke häufig eingerüstet werden müssen. Bei Lichtkuppeln, Glasdächern usw. kommt zu den obengeschilderten Nachteilen noch der allmähliche Verlust der Lichtdurchlässigkeit hinzu, der von Zeit zu Zeit eine Reinigungsbehandlung unerlässlich macht.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand daher darin, Form- oder Beschichtungsmaterialien, besonders Beschichtungsstoffe zur Erzeugung selbstreinigender Formlinge oder Beschichtungen, z. B. auf Fassaden und anderen Bauwerkselementen zu bekommen, die sich, wenn sie von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt sind, selbst reinigen und ein dauerhaftes Absetzen von Schmutzpartikeln und Schadstoffen vermeiden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit Form- oder Beschichtungsmaterialien mit den eingangs genannten Merkmalen gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der enthaltene Füllstoff eine wenigstens bimodale Teilchengrößenverteilung hat, wobei der eine Teilchengrößenbereich (A) einen mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 5 µm besitzt und der andere Teilchengrößenbereich (B) einen mittleren Teilchendurchmesser von höchstens 3 µm besitzt und das Gewichtsverhältnis der Teilchen des ersten Teilchengrößenbereiches (A) zu den Teilchen des

letzteren Teilchengrößenbereiches (B) bei 0,01 : 1 bis 12 : 1 liegt, und die Bestandteile der Dispersion bezüglich ihrer hydrophilen Eigenschaften so ausgewählt sind, daß der statische Anfangskontaktwinkel nach 3 min Äquilibrieren größer als 130° ist.

Diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bewirken, daß durch den angestrebten Selbstreinigungseffekt mit fließendem Wasser, wie Regen, in Berührung kommende Gegenstände länger sauber bleiben und daher, wenn überhaupt, in größeren Abständen eine Reinigungsbehandlung erfordern, da die Ablagerung von Schmutzpartikeln und Sporen sowie die Primär- und Sekundärkontamination mit Mikroorganismen vermieden wird. Die Materialien nach der Erfindung haben die Effekte, daß schmutziges Regenwasser von der Oberfläche eines Gegenstandes abläuft und daß auf der Oberfläche abgelegte Staubeilchen von den abrollenden Wassertropfen mitgenommen werden. Außerdem führen solche Zusammensetzungen als Beschichtungsstoffe, da sie durch Ablaufenlassen des Regenwassers permanent trockene Fassaden ergeben, zum Vermeiden von Feuchteschäden, insbesondere an Wetterseiten. Ein weiterer Effekt ist der, daß Mikroorganismen eine wichtige Lebensgrundlage, das Wasser, entzogen wird, so daß beispielsweise Fassaden und andere Bauwerksflächen auf natürliche Weise ohne Zugabe von Bioziden zu den Zusammensetzungen vor Befall mit Pilzen, Algen, Flechten usw. weitgehend geschützt werden.

Wenn hier von dem statischen Anfangskontaktwinkel die Rede ist, so handelt es sich dabei um den Kontaktwinkel nach 28 Tagen Trocknung bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit.

Die Bestimmung des Kontaktwinkels an der Dreiphasen-Berührungslinie zwischen Festkörper, Flüssigkeit und Gas kann mit dem Kontaktwinkelmeßgerät G1 der Firma Krüss erfolgen. Der zu prüfende Beschichtungsstoff wird auf ein Substrat aufgebracht und bei den angegebenen Bedingungen 28 Tage getrocknet. Mit einer Mikroliterspritze wird nun ein Tropfen destilliertes Wasser (ca. 20 µl) auf das Substrat aufgegeben und der Kontaktwinkel durch Ablesen an der Goniometerskala gemessen. Vom Aufbringen des Tropfens bis zur Messung wartet man drei Minuten, damit sich das System äquilibrieren kann. Auf jedem Prüfkörper werden jeweils fünf Tropfen an verschiedenen Stellen gemessen, so daß insgesamt fünfzehn Meßwerte pro Prüfsubstanz ermittelt werden.

Es ist von Bedeutung, daß für eine klare Definition der statische Anfangskontaktwinkel bestimmt wird, da sich dieser durch Bewitterung und Zunahme der Hydrophobie der Oberfläche mit der Zeit verändert, so daß keine vergleichbaren Werte erhalten werden, wenn man den Kontaktwinkel zu wesentlich unterschiedlichen Zeitpunkten bestimmt. Silikatfarben und Dispersionsfarben haben Anfangskontaktwinkel unter 90°, Siliconharzfarben unter 120° und liegen daher erheblich unter den erfindungsgemäß eingestellten Werten.

Die Einstellung des statischen Anfangskontaktwinkels kann mit Hilfe der qualitativen und quantitativen Auswahl der Bindemittel, der Füllstoffe und der Additive, ihres Gehaltes an hydrophilen

Stoffen, wie Emulgatoren und Stabilisatoren, sowie durch Nachbehandlung der Additive, um sie wasserquellbar oder hydrophob zu machen, erfolgen.

Zweckmäßig haben die erfindungsgemäßen Form- oder Beschichtungsmaterialien als Beschichtung, nach der nachfolgenden Methode bestimmt, eine maximale Wasseraufnahme  $c < 10$  Gew.-%, vorzugsweise  $< 7$  Gew.-%, besonders  $< 5$  Gew.-%, ganz besonders  $< 3$  Gew.-%, vor allem  $< 2$  Gew.-%. Zur Bestimmung der maximalen Wasseraufnahme wird der Beschichtungsstoff mit einem 200 µm Rakel auf eine Alufolie (Fläche ca. 8 x 14 cm) appliziert. Es werden jeweils drei Prüfkörper erstellt. Danach werden die Prüfkörper 28 Tage unter freier Luftzirkulation bei  $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$  und  $(50 \pm 5)\%$  relativer Luftfeuchte getrocknet. Dann werden die Prüfkörper drei Zyklen mit folgenden Bedingungen unterworfen:

- 24 h in destilliertem Wasser von  $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$  lagern;
- 24 h bei  $(50 \pm 2)^{\circ}\text{C}$  trocknen.

Die Probekörper werden anschließend mindestens 24 h, aber nicht länger als drei Tage, unter Normbedingungen [ $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$  und  $(50 \pm 5)\%$  relativer Luftfeuchte] konditioniert. (Gesamter Trocknungs- und Konditionierungszyklus siehe EN ISO 7783-2 bzw. EN 1062 Teil 3).

Nach Abschluß der Trocknung und Konditionierung werden die Folien mit Beschichtung auf 0,1 mg ( $m_1$ ) gewogen. Dann werden die Prüfkörper in ein Gefäß mit destilliertem Wasser gegeben. Nach Eintauchen während  $(24 \pm 1)$  h werden die Prüfkörper aus dem Wasser entnommen, sämtliches Wasser auf der Oberfläche wird mit einem sauberen, trockenen Tuch oder Filterpapier entfernt, und die Prüfkörper werden dann auf 0,1 mg gewogen. Anschließend werden sie erneut eingetaucht und nach  $(24 \pm 1)$  h oberflächlich abgetrocknet und erneut gewogen. Diese Vorgehensweise wird solange wiederholt, bis eine Massenkonzanz ( $m_2$ ) eintritt.

Für jeden Prüfkörper wird die relative Masseänderung  $c$  nach folgender Gleichung als prozentualer Anteil von der Ausgangsmasse berechnet:

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100$$

Dabei sind:

$m_1$ : Masse des Prüfkörpers nach der Konditionierung und vor dem Eintauchen, in Milligramm;

$m_2$ : Konstante Masse des Prüfkörpers nach mehrmaligem Eintauchen, in Milligramm.

- c: Relative Masseänderung als prozentualer Anteil von der Ausgangsmasse, in Prozent.

(Durchführung und Berechnung erfolgen in Anlehnung an EN ISO 62 "Bestimmung der Wasseraufnahme", Unterpunkte 6.2 und 7.1)

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als Formmassen oder Beschichtungsstoffe je nach ihrer Zusammensetzung und Konsistenz verwendet werden. Aus Formmassen, die teigige oder pastöse Konsistenz haben können, können nach bekannten Formverfahren, wie durch Extrudieren aus einem Formmundstück, durch Spritzguß oder dergleichen, Formlinge hergestellt werden, die eine selbstreinigende Oberfläche besitzen. Der Begriff der Formmassen und Formlinge soll hier im weitesten Sinne verstanden werden und schließt daher beispielsweise Verfügunsmassen, z. B. zum Verfugen von Keramikfliesen, Putze, Mörtel und dergleichen ein. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Beschichtungsstoffe hergestellt und verwendet, die auf sehr unterschiedlichen Einsatzgebieten verwendet und auf unterschiedlichen Untergründen, wie metallischen Untergründen, Kunststoffen, Metallen, Glas oder Holz, aufgebracht werden können.

Ein wesentliches Einsatzgebiet von Beschichtungsstoffen nach der Erfindung sind die Anstrichmittel oder Putze für Fassaden und andere Bauwerksteile. Beschichtungsstoffe können aber auch für viele andere Anwendungszwecke eingesetzt werden, wie für Gleitflächenbeschichtungen für Boote und Schiffe, als Gleitflächenbeschichtung für Skier, als Holzschutzlacke und -lasuren, als Beschichtungsstoffe für Kunststoff- und Aluminiumfenster, für Kunststoffverkleidungen an Fassaden, als Dachbeschichtungen, als Antigraffiti-Schutzanstriche, als Antihaftbeschichtungen für Container, Tanks und Rohrleitungen, als Korrosionsschutzlacke, Autolacke, Schwimmbadbeschichtungen, Fußbodenbeschichtungen, Beschichtungen für Leitplanken, Verkehrsschilder und als Straßenmarkierungsfarben. Dies sind selbstverständlich nur einige Anwendungsbeispiele, da die Zahl der möglichen Anwendungsgebiete unbegrenzt ist.

Die erfindungsgemäße Dispersion von Bindemittel, Füllstoff und gegebenenfalls üblichen Additiven ist vorzugsweise eine wäßrige Dispersion, kann aber auch eine Dispersion an organischem Lösemittel sein, wie im Falle von Lacken. Solche organischen Lösemittel können aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, Ester oder Ketone, sein, die als Lösemittel für Bindemittel und Lacke bekannt sind. Die Menge an zugesetztem Wasser oder organischem Lösemittel wird vom Fachmann je nach der beabsichtigten Anwendung ausgewählt. Fließfähige Anstrichmittel werden größere Flüssigkeitsmengen enthalten als teigartige Formmassen für die Herstellung von Formlingen oder Verfügen.

Zweckmäßig umfaßt das enthaltene Bindemittel, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffanteils des Form- oder Beschichtungsmaterials, 0,2 bis 20 Gew.% des hydrophoben Harzes, Harzvorproduktes und/oder Wachses und 0,5 bis 40 Gew.% wenigstens eines zusätzlichen aushärtenden Bindemittels.

Vorzugsweise sind die verwendeten hydrophoben Harze oder Wachse zusätzlich oleophob. Die hydrophoben Harze oder Wachse, vorzugsweise Harze, sind zweckmäßig Siliconharze, die im Falle wäßriger Dispersionen in Wasser emulgierbar oder emulgiert sein müssen. Statt Siliconharzen kommen jedoch auch andere Harze in Betracht, wie Fluorpolymere. Die Harzvorprodukte können beispielsweise Silane und Siloxane sein, die zu Siliconharzen polymerisieren. Wesentlich ist, daß diese Harze hydrophob sind. Wachse sind von Hause aus hydrophob und können daher im Regelfall als Anteil des hydrophoben Bindemittels eingesetzt werden.

Die zusätzlich aushärtenden Bindemittel können organischer oder anorganischer Natur sein. Beispiele organischer aushärtender Bindemittel sind Alkydharze, Polyvinylchlorid, Chlorkautschuk, Polyurethane und Epoxidharze. Beispiele anorganischer aushärtender Bindemittel sind hydraulische Bindemittel, wie Zement oder Kalk. Vorzugsweise verwendet man organische Polymere als zusätzliche aushärtende Bindemittel.

Die anorganischen oder organischen Füllstoffe mit wenigstens bimodaler Teilchengrößenverteilung, die gegebenenfalls hydrophobiert sein können, werden zweckmäßig so ausgewählt, daß die Teilchen des ersteren Teilchengrößenbereiches (A) einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 5 bis 100 µm, vorzugsweise im Bereich von 8 bis 40 µm, insbesondere im Bereich von 10 bis 40 µm, besonders von 10 bis 20 µm, haben. Die Teilchen des letzteren Teilchengrößenbereiches (B) haben vorzugsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von höchstens 0,1 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,8 µm. Daneben können die Beschichtungsstoffe auch noch Füllstoffe anderer Teilchengrößenbereiche enthalten und damit eine mehr als bimodale, d. h. eine multimodale Teilchengrößenverteilung besitzen. Insbesondere im Falle von Putzen können zusätzliche Anteile groberer Körnungen vorhanden sein. Der mittlere Teilchendurchmesser errechnet sich aus der Summe der jeweils größten Teilchendurchmesser, geteilt durch die Anzahl der Teilchen.

Das Gewichtsverhältnis der Teilchen des ersten Teilchengrößenbereiches (A) zu den Teilchen des letzten Teilchengrößenbereiches (B) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,3 : 1 bis 10 : 1, besonders im Bereich von 1,0 : 1 bis 2,5 : 1. Die Füllstoffe mit wenigstens bimodaler Teilchengrößenverteilung können ein einheitlicher Füllstoff unterschiedlicher Teilchengrößen oder Füllstoffgemische sein, insbesondere solche, denen der Teilchengrößenbereich (A) von einem Füllstoff und der Teilchengrößenbereich (B) von einem anderen Füllstoff gebildet wird. Selbstverständlich können dabei die Teilchengrößenbereiche (A) und (B) jeweils auch von mehreren unterschiedlichen Füllstoffarten gebildet werden. Die Füllstoffe können organischer oder anorganischer Natur sein, vorzugsweise

anorganischer Natur. Der Füllstoff mit dem Teilchengroßenbereich (A) kann beispielsweise Siliciumdioxid, Calciumcarbonat oder Teflon sein. Der Füllstoff mit dem Teilchengroßenbereich (B) kann ebenfalls Siliciumdioxid oder auch beispielsweise Titanoxid sein. Es ist zweckmäßig, für den Teilchengroßenbereich (A) Cristobalit und für den Teilchengroßenbereich (B) Titanoxid, ein Buntpigment oder einen Füllstoff zu verwenden. Es können aber auch andere Füllstoffe eingesetzt werden. Als Quarzmehl wird zweckmäßig Cristobalit benutzt.

Das Bindemittel enthält zweckmäßig, jeweils bezogen auf den Feststoffanteil des Beschichtungsstoffes, vorzugsweise 1,5 bis 30, besonders 2 bis 15 Gew.%, ganz besonders bis 6 Gew.% zusätzliches aushärtendes Bindemittel und 1 bis 15, besonders 1,5 bis 4 Gew.% hydrophobes Harz, Harzvorprodukt oder Wachs, besonders Siliconharz, Silane, Siloxane oder Polysiloxane.

Wie bereits erwähnt, wählt man vorzugsweise Bindemittel aus, die einen möglichst geringen Anteil wasserlöslicher und/oder hydrophiler Stoffe, wie Emulgatoren und Stabilisatoren, enthalten. Zweckmäßig verwendete aushärtende Bindemittel sind Mischpolymerisate aus Acryl- und Methacrylsäureestern mit Styrol oder Ethylen-Vinylaurat-Vinylchlorid. Andere brauchbare aushärtende Bindemittel sind reine Acrylate, Styrolacrylate sowie andere vorzugsweise verseifungsbeständige Polymerisate oder Mischpolymerisate. Die verwendbaren Siliconharze sind beispielsweise solche mit Alkyl- oder Alkoxygruppen, wobei sie vorzugsweise in Wasser emulgierbar oder emulgiert sind.

Die gegebenenfalls zugesetzten üblichen Additive können gegebenenfalls hydrophobiert sein und sind beispielsweise Verdickungsmittel, wie Polyurethanverdickungsmittel, Netzmittel und/oder Entschäumer, die jeweils zweckmäßig in kleinen Mengen, insbesondere in Mengen unter 2 Gew.% des Feststoffanteils des Beschichtungsmittels, zugegeben werden.

Durch die folgenden Beispiele wird die Erfindung weiter erläutert. Die folgenden Gewichtsprozentsätze der aufgeführten Komponenten wurden innig miteinander vermischt, worauf der statische Anfangskontaktwinkel nach drei Minuten in der obenbeschriebenen Weise bestimmt wurde.

#### **Beispiel 1 - Beschichtungsstoff (A)**

Wasser	26,84 Gew.%
Natriumpolyacrylat als Netzmittel	0,15 Gew.%
Polyurethan als Verdicker	0,14 Gew.%
Polysaccharid als Verdicker	0,20 Gew.%
Magnesium-Aluminiumhydroxysilicat als Verdicker	0,30 Gew.%
2-Amino-2-methyl-1-propanol als Netzmittel	0,50 Gew.%
Kombination von flüssigen Kohlenwasserstoffen, hydrophober Kieselsäure, synthetischen Copolymeren und nichtionogenen	



Emulgatoren als Entschäumer	0,20 Gew.%
Copolymerisat auf Basis von Acryl- und Methacrylsäureestern sowie Styrol als Bindemittel	12,00 Gew.%
Cristobalit ( $d_{50} = 13 \mu\text{m}$ ) als Füllstoff	34,67 Gew.%
Titandioxid ( $d < 1 \mu\text{m}$ ) als Füllstoff	20,00 Gew.%
Polydimethylsiloxan mit Aminoalkylgruppen als Bindemittel	1,00 Gew.%
Alkylalkoxysilan und -siloxan als Bindemittel	4,00 Gew.%
Statischer Anfangskontaktwinkel nach 3 min	140°
Maximale Wasseraufnahme des Beschichtungsstoff-Filmes	1,1%

**Beispiel 2 - Beschichtungsstoff B**

Wasser	34,84 Gew.%
Natriumpolyacrylat als Netzmittel	0,15 Gew.%
Polyurethan als Verdicker	0,14 Gew.%
Polysaccharid als Verdicker	0,20 Gew.%
Magnesium-Aluminiumhydrosilicat als Verdicker	0,30 Gew.%
2-Amino-2-methyl-1-propanol als Netzmittel	0,50 Gew.%
Kombination von flüssigen Kohlenwasserstoffen, hydrophober Kieselsäure, synthetischen Copolymeren und nichtionogenen Emulgatoren als Entschäumer	0,20 Gew.%
Ethylen-Vinylaurat-Vinylchlorid-Terpolymer als Bindemittel	4,00 Gew.%
Cristobalit ( $d_{50} = 13 \mu\text{m}$ ) als Füllstoff	34,67 Gew.%
Titandioxid ( $d < 1 \mu\text{m}$ ) als Füllstoff	20,00 Gew.%
Polydimethylsiloxan mit Aminoalkylgruppen als Bindemittel	1,00 Gew.%
Alkylalkoxysilan und -siloxan als Bindemittel	4,00 Gew.%
Statischer Anfangskontaktwinkel nach 3 min	137°
Maximale Wasseraufnahme des Beschichtungsstoff-Filmes	3,4%

**Beispiel 3 – Betonbeschichtungsstoff**

Wasser	31,10%
Natriumpolyacrylat als Netzmittel	0,04 %
Polyurethan als Verdicker	0,16 %
2-Amino-2-methyl-1-propanol als Netzmittel	0,50 %
Kombination von flüssigen Kohlenwasserstoffen, hydrophober Kieselsäure, synthetischen Copolymeren und nichtionogenen Emulgatoren als Entschäumer	0,20 %
Cellulosefaser als Verdicker	1,00 %
Copolymerisat auf Basis von Acryl- und Methacrylsäureestern als Bindemittel	12,00 %

Cristobalit ( $d_{50} = 13\mu\text{m}$ ) als Füllstoff	30,00 %
Titandioxid ( $d < 1\mu\text{m}$ ) als Füllstoff	20,00 %
Silan-Polydimethylsiloxan mit Aminoalkylgruppen als Bindemittel	5,00 %
Statischer Anfangskontaktwinkel nach 3 min.	135°

**Beispiel 4 Putz**

Wasser	15,27 %
Natriumpolyacrylat als Netzmittel	0,03 %
2-Amino-2-methyl-1-propanol als Netzmittel	0,60 %
Kombination von flüssigen Kohlenwasserstoffen, hydrophober Kieselsäure, synthetischen Copolymeren und nichtionogenen Emulgatoren als Entschäumer	0,20 %
Methylhydroxyethylcellulose als Verdicker	0,05 %
Copolymerisat auf Basis von Acryl- und Methacrylsäureestern als Bindemittel	4,80 %
Siliciumdioxid ( $d_{50} = 13\mu\text{m}$ ) als Füllstoff	19,00 %
Siliciumdioxid ( $d_{50} = 280\mu\text{m}$ ) als Füllstoff	8,50 %
Titandioxid ( $d < 1\mu\text{m}$ ) als Füllstoff	5,00 %
Silan-Polydimethylsiloxan mit Aminoalkylgruppen als Bindemittel	4,50 %
Aluminiumhydroxid als Brandschutzmittel	5,00 %
Magnesium – Schichtsilikat als Verdicker	0,10 %
Aliphatisch/aromatisches Kohlenwasserstoffgemisch im Bereich C9 bis C12 als Filmbildehilfsmittel	1,30 %
Tripropylenglykolmonomethylether als Filmbildehilfsmittel	0,30 %
Fluorcarbonpolymer als Bindemittel	0,30 %
Calciumcarbonat als Körnung	35,00 %
Statischer Anfangskontaktwinkel nach 3 min.	135°

## Patentansprüche

- 
1. Form- oder Beschichtungsmaterial, bestehend aus einer Dispersion von Bindemittel, das wenigstens ein hydrophobes Harz, Harzvorprodukt und/oder Wachs einschließt, Füllstoff und gegebenenfalls üblichen Additiven, **dadurch gekennzeichnet**, daß der enthaltene Füllstoff eine wenigstens bimodale Teilchengrößenverteilung hat, wobei der eine Teilchengrößenbereich (A) einen mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 5 µm besitzt und der andere Teilchengrößenbereich (B) einen mittleren Teilchendurchmesser von höchstens 3 µm besitzt und das Gewichtsverhältnis der Teilchen des ersteren Teilchengrößenbereiches (A) zu den Teilchen des letzteren Teilchengrößenbereiches (B) bei 0,01 : 1 bis 12 : 1 liegt, und die Bestandteile der Dispersion bezüglich ihrer hydrophilen Eigenschaften so ausgewählt sind, daß der statische Anfangskontaktwinkel nach 3 min Äquilibrieren größer als 130° ist.
  2. Form- oder Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das enthaltene Bindemittel, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffanteils des Form- oder Beschichtungsmaterials, 0,2 bis 20 Gew.% des hydrophoben Harzes, Harzvorproduktes und/oder Wachses und 0,5 bis 40 Gew.% wenigstens eines zusätzlichen aushärtenden Bindemittels umfaßt.
  3. Form- oder Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Beschichtung eine maximale Wasseraufnahme  $c < 10$  Gew.-%, vorzugsweise  $< 7$  Gew.-%, besonders  $< 5$  Gew.-% hat, ganz besonders  $< 3$  Gew.-%, vor allem  $< 2$  Gew.-% hat.
  4. Form- oder Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß er ein Anstrichmittel oder Putz ist.
  5. Form- oder Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Teilchen des ersteren Teilchengrößenbereiches (A) einen mittleren Durchmesser im Bereich von 5 bis 100 µm, vorzugsweise im Bereich von 8 bis 60 µm, insbesondere im Bereich von 10 bis 40 µm haben.
  6. Form- oder Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Teilchen des letzteren Teilchengrößenbereiches (B) einen mittleren Teilchendurchmesser von höchstens 1 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,8 µm haben.

7. Form- oder Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis der Teilchen des ersten Teilchengrößenbereiches (A) zu den Teilchen des letzten Teilchengrößenbereiches (B) im Bereich von 0,3 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise im Bereich von 1,0 : 1 bis 2,5 : 1 liegt.
8. Form- oder Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel 1,5 bis 30, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.% zusätzliches aushärtendes Bindemittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffanteils des Beschichtungsstoffes, enthält.
9. Form- oder Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel 1 bis 15, vorzugsweise 1,5 bis 4 Gew.% Siliconharz, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffanteils des Beschichtungsstoffes, enthält.
10. Form- oder Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der enthaltene Füllstoff wenigstens zwei verschiedene anorganische Stoffe enthält, von denen einer die Teilchen des Teilchengrößenbereiches (A) und der andere die Teilchen des Teilchengrößenbereiches (B) bildet.
11. Form- oder Beschichtungsmaterial nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Teilchen des Teilchengrößenbereiches (A) aus Cristobalit und die Teilchen des Teilchengrößenbereiches (B) aus Titandioxid bestehen.
12. Form- oder Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß er als übliche Additive Verdicker, Netzmittel, organische oder anorganische Faserstoffe und/oder Entschäumer enthält.
13. Verwendung eines Beschichtungsstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Beschichtung von Fassaden und anderen Bauwerksteilen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/04036

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B26/32 C04B41/49 C08K3/00 C09D183/04 C04B26/00  
C04B41/46

According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C09D C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 546 421 A (BAYER) 16 June 1993 (1993-06-16)  * the whole document *	1,2,4-6, 8,9,12, 13
A	EP 0 382 188 A (DOW CORNING) 16 August 1990 (1990-08-16) claim 1	1,5-7
A	US 5 700 853 A (SHINETSU CHEM ) 23 December 1997 (1997-12-23) claim 1	1
A	EP 0 241 158 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP.) 14 October 1987 (1987-10-14) claim 1	1,5-7, 10,11
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2000

Date of mailing of the international search report

07/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040. Tx 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Daeleman, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/DE 99/04036

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 38 26 183 A (B. BRITZ) 8 February 1990 (1990-02-08) ---	
A	WO 97 10185 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 20 March 1997 (1997-03-20) page 4, line 3-10 page 6, line 22-24; claims 1,3,6 -----	1,11,13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/04036

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 546421	A	16-06-1993	DE 4140733 A	24-06-1993
			AT 116670 T	15-01-1995
			DE 59201149 D	16-02-1995
			DK 546421 T	06-06-1995
			ES 2067288 T	16-03-1995
			HU 66603 A,B	28-12-1994
			SK 362292 A	10-05-1995
			US 5356463 A	18-10-1994
EP 382188	A	16-08-1990	US 5011870 A	30-04-1991
			AU 631597 B	03-12-1992
			AU 4912190 A	16-08-1990
			CA 2008216 A	08-08-1990
			DE 69010227 D	04-08-1994
			DE 69010227 T	24-11-1994
			JP 2986825 B	06-12-1999
			JP 3014873 A	23-01-1991
			KR 152997 B	01-12-1998
US 5700853	A	23-12-1997	JP 9118828 A	06-05-1997
EP 241158	A	14-10-1987	JP 1963177 C	25-08-1995
			JP 6096682 B	30-11-1994
			JP 62220565 A	28-09-1987
			JP 1960317 C	10-08-1995
			JP 6096683 B	30-11-1994
			JP 62292868 A	19-12-1987
			DE 3781708 A	29-10-1992
			US 4741778 A	03-05-1988
DE 3826183	A	08-02-1990	NONE	
WO 9710185	A	20-03-1997	FR 2738836 A	21-03-1997
			FR 2738812 A	21-03-1997
			AU 6992796 A	01-04-1997
			BR 9610289 A	21-12-1999
			CZ 9800756 A	12-08-1998
			EP 0850203 A	01-07-1998
			JP 11512336 T	26-10-1999
			PL 325526 A	03-08-1998
			US 6037289 A	14-03-2000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/04036

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B26/32 C04B41/49 C08K3/00 C09D183/04 C04B26/00  
C04B41/46

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoffe (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C09D C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 546 421 A (BAYER) 16. Juni 1993 (1993-06-16)  * das ganze Dokument *	1,2,4-6, 8,9,12, 13
A	EP 0 382 188 A (DOW CORNING) 16. August 1990 (1990-08-16) Anspruch 1	1,5-7
A	US 5 700 853 A (SHINETSU CHEM.) 23. Dezember 1997 (1997-12-23) Anspruch 1	1
A	EP 0 241 158 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP.) 14. Oktober 1987 (1987-10-14) Anspruch 1	1,5-7, 10,11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelohnt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Daeleman, P

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Inte. onales Aktenzeichen

PCT/DE 99/04036

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 38 26 183 A (B. BRITZ) 8. Februar 1990 (1990-02-08) ----	
A	WO 97 10185 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 20. März 1997 (1997-03-20) Seite 4, Zeile 3-10 Seite 6, Zeile 22-24; Ansprüche 1,3,6 -----	1, 11, 13

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/04036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 546421 A	16-06-1993	DE 4140733 A	24-06-1993
		AT 116670 T	15-01-1995
		DE 59201149 D	16-02-1995
		DK 546421 T	06-06-1995
		ES 2067288 T	16-03-1995
		HU 66603 A,B	28-12-1994
		SK 362292 A	10-05-1995
		US 5356463 A	18-10-1994
EP 382188 A	16-08-1990	US 5011870 A	30-04-1991
		AU 631597 B	03-12-1992
		AU 4912190 A	16-08-1990
		CA 2008216 A	08-08-1990
		DE 69010227 D	04-08-1994
		DE 69010227 T	24-11-1994
		JP 2986825 B	06-12-1999
		JP 3014873 A	23-01-1991
		KR 152997 B	01-12-1998
US 5700853 A	23-12-1997	JP 9118828 A	06-05-1997
EP 241158 A	14-10-1987	JP 1963177 C	25-08-1995
		JP 6096682 B	30-11-1994
		JP 62220565 A	28-09-1987
		JP 1960317 C	10-08-1995
		JP 6096683 B	30-11-1994
		JP 62292868 A	19-12-1987
		DE 3781708 A	29-10-1992
		US 4741778 A	03-05-1988
DE 3826183 A	08-02-1990	KEINE	
WO 9710185 A	20-03-1997	FR 2738836 A	21-03-1997
		FR 2738812 A	21-03-1997
		AU 6992796 A	01-04-1997
		BR 9610289 A	21-12-1999
		CZ 9800756 A	12-08-1998
		EP 0850203 A	01-07-1998
		JP 11512336 T	26-10-1999
		PL 325526 A	03-08-1998
		US 6037289 A	14-03-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)